

schen der C-SiMe₃-Bindung und der benachbarten C-C-Bindung, der in **5** als ϕ bezeichnet wird, wahrscheinlich erheblich vom optimalen Wert ab. Die Hyperkonjugation ist dann maximal, wenn die C-SiMe₃-Bindung und das leere p-Orbital parallel stehen und $\phi = 90^\circ$ ist. Zu Beginn der Protonierung des acetylenischen Kohlenstoffatoms beträgt $\phi = 180^\circ$ und erreicht im Endstadium, d. h. im Vinyl-Kation, einen Wert von ca. 120° . Im Übergangszustand ist dieser Winkel selbstverständlich wesentlich größer als 120° , so daß eine beträchtliche Abschwächung der hyperkonjugativen Wechselwirkung resultiert, was in Einklang mit dem schwachen β -Silyl-Effekt steht. Diese Analyse impliziert, daß bei Verbindungen, für die bereits im Anfangsstadium einer Reaktion ein nahezu optimaler ϕ -Wert vorliegt – beispielsweise bei der Solvolyse von Vinyl-Substraten – ein wesentlich stärkerer β -Silyl-Effekt auftreten sollte.

Eingegangen am 2. Dezember 1992 [Z 5722]

- [1] Kürzlich erschienene Übersichten: Y. Apeloig in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1*, (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, 1989, S. 57; J. B. Lambert, *Tetrahedron* 1988, **46**, 2677.
- [2] S. G. Wierschke, J. Chandrasekhar, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**, 1496; M. R. Ibrahim, W. L. Jorgensen, *ibid.* 1989, **111**, 819; Y. Apeloig, M. Karni, A. Stanger, H. Schwarz, T. Drelollo, G. Czekay, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 989; K. A. Nguyen, M. S. Gordon, G. Wang, J. B. Lambert, *Organometallics* 1991, **10**, 2798.
- [3] D. Hajdasz, R. Squires, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1988, 1212; X. Li, J. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, **111**, 5586; G. A. McGibbon, M. A. Brook, J. K. Terlouw, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1992, 360.
- [4] J. B. Lambert, G. Wang, R. B. Finzel, D. H. Teramura, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, **109**, 7838.
- [5] H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, Y. Apeloig, V. Brände, D. Danovich A. Berndt, N. Stamatis, *Angew. Chem.* 1991, **103**, 1546; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, **30**, 1479; G. K. S. Prakash, V. P. Reddy, G. Rasul, J. Casanova, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, **114**, 3076; H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, *ibid.* 1992, **114**, 4937.
- [6] R. A. Cox, K. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, **100**, 3861; R. A. Cox, *Acc. Chem. Res.* 1987, **20**, 27.
- [7] R. A. Cox, K. Yates, *Can. J. Chem.* 1981, **59**, 2116; A. J. Kresge, H. J. Chen, G. L. Capen, M. F. Powell, *ibid.* 1983, **61**, 249.
- [8] J. R. Keeffe, A. J. Kresge in *Techniques of Chemistry, Vol. VI, Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions*, 4. Aufl. (Hrsg.: C. F. Bernasconi), Wiley, New York, 1986, Teil 1, Kapitel XI.
- [9] a) W. Drent, H. Hogeveen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1960, **79**, 1002; E. J. Stamhuis, W. Drent, *ibid.* 1963, **82**, 385; D. S. Noyce, M. A. Matejisch, M. D. Schiavelli, P. E. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, **87**, 2295; D. S. Noyce, M. D. Schiavelli, *ibid.* 1968, **90**, 1023. b) N. Nanait, M. Hottatti, P. Findlay, A. J. Kresge, *Can. J. Chem.* 1987, **65**, 441.
- [10] R. W. Bott, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc.* 1965, 384; D. S. Noyce, M. D. Schiavelli, *J. Am. Chem. Soc.* 1968, **90**, 1020.
- [11] Y. Lucchini, G. Modena, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, **112**, 6291.
- [12] A. J. Kresge, J. B. Tobin, *J. Phys. Org. Chem.* 1991, **4**, 587.

Phosphan (PH₃) in der Biosphäre**

Von Günter Gassmann* und Dietmar Glindemann

Technisches Phosphan (PH₃) wird im industriellen Maßstab aus Metallphosphiden hergestellt und als Insektizid sowie als Dotiergas bei der Chip-Herstellung^[11] eingesetzt. Mineralische Phosphide kommen auf der Erde als Schreiberstein^[12] in Meteoriten vor. Biogenes Phosphan ist Anfang dieses Jahrhunderts mehrfach gefunden und beschrieben wor-

[*] Dr. G. Gassmann, D. Glindemann
Biologische Anstalt Helgoland
Zentrale Hamburg
Notkestraße 31, W-2000 Hamburg 52

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. – Nach den IUPAC-Nomenklaturregeln ist für PH₃ sowohl Phosphin als auch Phosphan erlaubt, der zweite Name jedoch empfohlen. Siehe *Nomenclature of Inorganic Chemistry* (Hrsg.: G. J. Leigh), Blackwell Scientific Publ., Oxford, 1990.

den^[3]. Diese frühen Phosphanfunde in der Natur wurden jedoch bis in die jüngste Zeit grundsätzlich in Zweifel gezo gen^[4]. Erst 1988 gelang es einer ungarischen Arbeitsgruppe^[5] Phosphan definitiv in Klärwerksgasen nachzuweisen, und sie sagte das generelle Vorkommen des biogenen Phosphans in der Hydrosphäre vorher. Diese Prognose wurde kürzlich bestätigt^[6], als Phosphan im Hamburger Hafenschlick und in Meeressedimenten nachgewiesen wurde. Bedeutungsvoll an diesen Untersuchungen ist, daß Phosphan immer zusammen mit Methan gefunden wurde. Bereits 1929 wurde ein solcher Zusammenhang gemessen^[7]. Es scheint einen ursächlichen Zusammenhang zwischen der Methanogenese und der Phosphatreduktion zu Phosphan zu geben. Da die globale, biogene Methanproduktion auf ca. 500 Millionen Jahrestonnen geschätzt^[8] wird, wovon allein 100 Millionen Jahrestonnen auf die Methanproduktion im Rindermagen entfallen, müssen meßbare Mengen Phosphan in der Biosphäre nachzuweisen sein, wenn dieser Zusammenhang zutrifft.

Zur Prüfung der These, daß CH₄ und PH₃ zusammen auftreten, wurde die Faeces des Rindes auf Phosphan untersucht. Und in der Tat fanden wir im frischen Dung von grasenden Kühen Phosphan im Nanogrammbereich. Auch im Pansen- und Enddarminhalt von frisch geschlachteten Rindern sowie in Rindergülle ließ sich Phosphan nachweisen. Interessant ist die stetige Zunahme der Phosphankonzentration im Verlauf der Verdauung und der Ausscheidung (Tabelle 1, Nr. 1–4).

Tabelle 1. PH₃-Gehalt des Magen- und Darminhalts, der Faeces und der Gülle von Nutztieren.

Nr.	Herkunft	PH ₃ [ng kg ⁻¹]
1	Rinder-Pansen	2.9 ± 0.1
2	Rinder-Enddarm	5.1 ± 1.1
3	Rinder-Dung	9.0 ± 0.1
4	Rinder-Gülle	13.9 ± 5.4
5	Hausschwein-Darm	103.0 ± 4.5
6	Hausschwein-Gülle	964.1 ± 11.7

Wenn in einem Pflanzenfresser diese Phosphanmengen im Darm (und in den der Hydrosphäre überlassenen Folgeprodukten) gebildet werden, so sollten in einem Allesfresser – unabhängig von der geringeren Methanproduktion – aufgrund des höheren Phosphatgehalts der Nahrung auch höhere Phosphanmengen gebildet werden. Als erstes untersuchten wird den Darminhalt des Hausschweines (Tabelle 1, Nr. 5 und 6) und dann den des Menschen. Da der Mensch aufgrund seiner „zivilisierten“ Lebensweise eine phosphatreiche Nahrung (Fleisch, Wurst, Schmelzkäse, Softdrinks etc.) zu sich nimmt, sollten wir Phosphan in seiner Faeces vorfinden. Als erstes untersuchten wir die Faeces eines Säuglings (Milchkost), dann die eines acht Monate alten, entwöhnten Kleinkindes (Mischkost), dann die eines erwachsenen Vegetariers und schließlich die eines sich identisch mit Mischkost ernährenden Ehepaars und wir fanden die in Tabelle 2 angegebenen Werte.

Tabelle 2. PH₃-Gehalt der Faeces des Menschen.

Nr.	Herkunft	PH ₃ [ng kg ⁻¹]
1	Baby (4.5 Monate alt; Milchkost)	nicht nachweisbar
2	Kleinkind (8.5 Monate alt; Mischkost)	162.1 ± 11.7
3	Vegetarier	12.7 ± 1.7
4	Ehepaar (Mann; Mischkost)	81.0 ± 17.3
5	Ehepaar (Frau; Mischkost)	81.2 ± 16.4

Es ist verständlich, daß omnivore Lebewesen aufgrund der phosphatreichen Nahrung eine hohe Phosphanbildung aufweisen können. Wie würde dies aber beim Fisch, z.B. bei der Scholle und dem Dorsch, aussehen, die sich ebenfalls räuberisch ernähren? Zu unserer eigenen Überraschung fanden wir beim Dorsch ein altersabhängiges Phänomen. Während im Magen-Darm-Trakt von jungem Dorsch (nicht geschlechtsreif) keine Phosphanspuren nachweisbar waren, zeigten ältere Exemplare (Kabeljau, geschlechtsreif) einen geringen, aber nachweisbaren Phosphangehalt in ihrem Magen-Darm-Trakt (Tabelle 3, Nr. 1 und 2a, b). Im Gegensatz dazu ließ sich in der Scholle generell Phosphan, wenn auch in beträchtlich geringerer Konzentration, nachweisen (Tabelle 3, Nr. 3).

Tabelle 3. PH₃ im Intestinaltrakt von Fischen.

Nr.	Herkunft	PH ₃
1	Dorsch	nicht nachweisbar (<i>n</i> = 23)
2a	Kabeljau	5.4 ± 0.2 pg/Individuum
2b	Kabeljau	69.1 ± 4.6 pg/Individuum [12]
3	Scholle	138.0 ± 45.0 fg/Individuum (<i>n</i> = 46)

Wenn auch der Nachweis von Phosphan in der Biosphäre bisher erst in wenigen Fällen gelang, so scheint doch jetzt schon fest zu stehen, daß biogenes Phosphan ubiquitär in der Biosphäre immer dann gebildet wird, wenn methanogene Bedingungen vorherrschen. Um jedoch ganz sicher zu gehen, daß dieses Phosphan wirklich biogenen Ursprungs ist und nicht bereits in der Nahrung enthalten war, führten wir einen Kultivierungsversuch mit phosphanfreien Ausgangsprodukten durch. In diesen „Faecult“-Experimenten wurden unterschiedliche, sterile Nährmedien (500 cm³) mit 250 mg humäner Faeces mit bekanntem Phosphangehalt (3 pg) beimpft und bei 36 °C für 6 und 14 Tage anaerob inkubiert. Je nach den Kulturbedingungen nimmt der Phosphan- und Diphosphangehalt um den Faktor 8500 bzw. 31 000 bezogen auf den ursprünglichen Phosphangehalt von 6 pg kg⁻¹ zu (Tabelle 4; Abb. 1). Dies belegt, daß wir es definitiv mit einem biologischen System der Phosphan- bzw. Diphosphanbildung zu tun haben.

Tabelle 4. Bildung von PH₃ und P₂H₄ in anaeroben Mischkulturen.

Nr.	Herkunft	PH ₃	P ₂ H ₄
		[ng kg ⁻¹]	
1	Kontrolle A	0.0	0.0
2	Faecult A (6 Tage)	14.7 ± 0.1	0.5 ± 0.1
3	Faecult A (14 Tage)	0.3 ± 0.1	186.7 ± 22.0
4	Kontrolle B	0.0	0.0
5	Faecult B (6 Tage)	51.2 ± 14.4	0.6 ± 0.1
6	Faecult B (14 Tage)	0.0	24.0 ± 5.2

Die Diskussion dieser Ergebnisse hat heitere, spekulative und ernste Aspekte. Der heitere Aspekt liegt darin, daß endlich der biogene Zünder (das selbstentzündliche Diphosphan) für das reichlich vorhandene Methan gefunden wurde, der von Wolfe^[9] zur Erklärung des legendären „feuerspeienden“ Drachens eingefordert wurde. Auch der zur Erklärung der „Irrlichter“ (ignis fatuus, will-o’-the-wisp) im Moor oder auf Friedhöfen vorgebrachte Vorschlag (siehe hierzu^[21]), daß Methan und Diphosphan diese Naturerscheinung verursachten, bekommt durch diese Untersuchung einen ersten realen, chemischen Hintergrund.

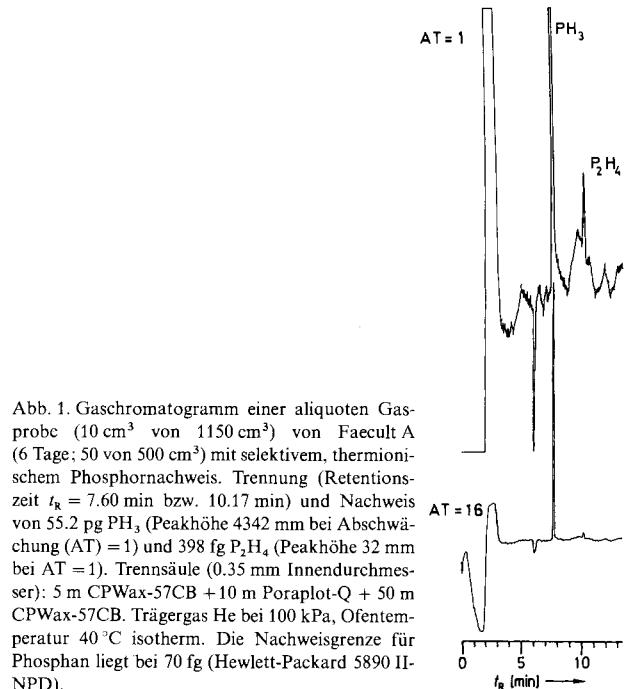


Abb. 1. Gaschromatogramm einer aliquoten Gasprobe (10 cm³ von 1150 cm³) von Faecult A (6 Tage; 50 von 500 cm³) mit selektivem, thermionischem Phosphornachweis. Trennung (Retentionszeit *t*_R = 7.60 min bzw. 10.17 min) und Nachweis von 55.2 pg PH₃ (Peakhöhe 4342 mm bei Abschwächung (AT) = 1) und 398 pg P₂H₄ (Peakhöhe 32 mm bei AT = 1). Trennsäule (0.35 mm Innendurchmesser): 5 m CPWax-57CB + 10 m Poraplot-Q + 50 m CPWax-57CB. Trägergas He bei 100 kPa, Ofentemperatur 40 °C isotherm. Die Nachweisgrenze für Phosphan liegt bei 70 fg (Hewlett-Packard 5890 II-NPD).

Der spekulative Aspekt läßt zu, daß wir zum ersten Mal den Anteil des Phosphans am globalen biogeochemischen Kreislauf des Phosphors abschätzen können. Von der Arbeit von Devai et al.^[15] wissen wir, daß die biogene Methanproduktion eines Imhoff-Tanks (Gärbehälter für Klärwerkschlamm) einen Anteil von 0.0035 Vol-% flüchtigen Phosphans aufweist. Wenn dieser Wert verallgemeinert wird, dann würde die globale Phosphanproduktion bei ca. 40 000 Jahrestonnen liegen (bei einer biogenen Methanproduktion von 500 Millionen Jahrestonnen).

Ein sehr ernster Aspekt der Phosphanbildung in der Biosphäre ist die Toxizität von Phosphan. Es ist bereits in Konzentrationen von wenigen Nanogramm pro Liter (Kulturmödium mit menschlichen Lymphocyten) gentoxisch^[10]. Die Biogenese des Phosphans im menschlichen Darm ist möglicherweise Ursache des Zusammenhangs zwischen der Nahrungsaufnahme und der erhöhten Krebshäufigkeit eines Fleischessers im Vergleich zu der Nahrungsaufnahme und deutlich verminderter Krebshäufigkeit eines Vegetariers^[11]. Dieser bedrohliche Aspekt der Phosphanbiogenese im Menschen muß intensiv erforscht werden^[13].

Experimentelles

Die Probennahme (15–150 g) der Faeces erfolgte im freien Feld (Tabelle 1, Nr. 3), in Bauernhöfen um Hamburg (Tabelle 1, Nr. 4, 6), im Hamburger Schlachthof (Tabelle 1, Nr. 1, 2, 5), in der Altonaer Kinderklinik von 1859 (Tabelle 2, Nr. 1, 2), im Selbstversuch (Tabelle 2, Nr. 3–5) und auf dem Forschungsschiff „HEINCKE“ der Biologischen Anstalt Helgoland (Tabelle 3, Nr. 1–3). Die Phosphanbestimmung wurde innerhalb einer Stunde nach der Probennahme vorgenommen. Da nur zwei geschlechtsreife Dorsche (Tabelle 3: Kabeljau, Nr. 2a, b) in der Helgoländer Bucht in der Zeit vom 9.–23. April 1992 gefangen wurden, werden anstelle des Mittelwerts die beiden Einzelwerte angegeben. Aufgrund der Schwierigkeit, das exakte Gewicht des Intestinaltrakts von Fischen an Bord zu bestimmen, wird der Phosphangehalt auf das Individuum bezogen. Es wurden keine Versuche an lebenden Wirbeltieren durchgeführt. Die „Faecult“-Experimente wurden in 500 cm³-Blutkonservenflaschen mit Gummikappe durchgeführt. Die sterilisierten, anaeroben Medien enthielten pro dm³ für A: 5 g Bactopepton, 2.5 g Bacto-Hefe-Extrakt, 5 g D-(+)-Glucose, 10 g KH₂PO₄, 0.4 g (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6H₂O, 1 g CaSO₄ · 2H₂O, 2 g MgSO₄ · 7H₂O. Für „Faecult“ B: wie A, jedoch statt Bactopepton, 200 cm³ Fleischextrakt (aus 50 g Frischfleisch). Zur Inkubation diente 250 mg frische, humane Faeces mit bekanntem Phosphangehalt (3 pg). Zur Kontrolle der Anaerobie wurde Resazurin zugesetzt. Die Flaschen wurden mit 100 kPa Stickstoff aufbewahrt. Nach 6 und 14 Tagen wurden 50 cm³-Aliquote der flüssigen

Phase mit einer druckdichten Spritze entnommen und wie beschrieben [6] unter anaeroben Bedingungen alkalisch aufgeschlossen.

Eingegangen am 8. Januar 1993 [Z 5801]

- [1] World Health Organization, *Phosphine and Selected Metal Phosphides (Environmental Health Criteria 73)*, Genf, 1988.
- [2] G. E. Hutchinson in *The Biology of Phosphorus* (Hrsg.: L. J. Wolterink), Michigan State College Press, 1951, S. 1–35.
- [3] W. Kulka, *Zentralbl. Bakteriol. Parasitenkd. Infektionskrankh. Hyg. Abt. 1* 1912, 61, 336–344; H. K. Barrensheen, H. A. Beckh-Widmanstetter, *Biochem. Z.* 1923, 140, 279–283; K. J. Rudakov, *Zentralbl. Bakteriol. Parasitenkd. Infektionskrankh. Hyg. Abt. 2* 1927, 70, 202–214; W. P. Iverson, *Nature* 1968, 217, 1265–1267.
- [4] R. J. P. Williams in *Phosphorus in the Environment: Its Chemistry and Biochemistry* (Ciba Found. Symp.), Elsevier, Oxford, 1978, 95–116.
- [5] I. Devai, L. Elföldy, I. Wittner, S. Plosz, *Nature* 1988, 333, 343–345.
- [6] G. Gassmann, F. Schorn, *Naturwissenschaften* 1993, 80, 78–80; G. Gassmann, F. Schorn, unveröffentlicht.
- [7] K. J. Rudakov, *Zentralbl. Bakteriol. Parasitenkd. Infektionskrankh. Hyg. Abt. 2* 1929, 79, 229–245.
- [8] B. Hileman, *Chem. Eng. News* 1992, 70 (Nr. 6) 26–28.
- [9] R. S. Wolfe, *Adv. Microb. Physiol.* 1971, 6, 109.
- [10] V. F. Garry, J. Griffith, T. J. Danzl, R. L. Nelson, E. B. Whorton, L. A. Krueger, J. Cervenka, *Science* 1989, 246, 251–255.
- [11] J. Chang-Claude, R. Frentzel-Beyme, U. Eilber, *Epidemiology* 1992, 3, 395–401; G. Johansson, *Effects of a shift from a mixed diet to a lactovegetarian diet on some colon cancer associated characteristics*, Karolinska Institute, Stockholm, 1990.
- [12] Dieser Kabeljau wies neben dem relativ hohen Phosphangehalt ein faustgroßes Gewächs an der Niere auf. Dies ist ein beim Kabeljau relativ häufig anzutreffendes Phänomen. Ein möglicher Zusammenhang mit dem Phosphan im Darm wird bei künftigen Expeditionen genauer erforscht.
- [13] Phosphan ist relativ stabil. In der Luft beträgt die Halbwertszeit in Abhängigkeit von der OH⁻-Radikal-Konzentration 5–28 h. Aufgrund seiner amphoteren chemischen Eigenschaften wird Phosphan teilweise unverändert nach Einnahme oder Bildung im Magen (z.B. aus Metallphosphiden) über die Lunge ausgeatmet. Ausscheidungsprodukte sind Hypophosphit, Phosphit und Phosphat. Siehe hierzu [1].

Synthese des ersten stabilen 2-Chromaoxetans und seiner Homologen über α -Phosphonio(methyliden)-Komplexe von sechswertigem Chrom, Molybdän und Wolfram**

Von Jörg Sundermeyer*, Klaus Weber und Hans Pritzkow

Die Synthese stabiler Organochrom(vi)-Verbindungen schien lange Zeit ein unerreichbares Ziel zu sein. Erst in jüngster Zeit gibt es vielversprechende Ansätze^[1], dieses Gebiet der metallorganischen Chemie zu erforschen. Bis heute gelang jedoch weder die Synthese eines Alkylidenchrom(vi)-Komplexes noch die Isolierung von 2-Chromaoxetanen, d. h. von viergliedrigen Ringverbindungen mit Oxa-2-metallacyclobutan-Grundgerüst. 2-Metallaoxetane werden als kurzlebige Zwischenstufe bei Oxo-Transfer-Reaktionen von reaktiven Oxokomplexen, beispielsweise OsO₄, CrO₂Cl₂ oder

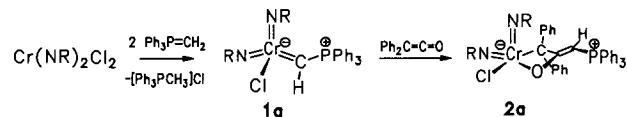
[*] Dr. J. Sundermeyer, Dipl.-Chem. K. Weber
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg
Telefax: Int. +931/888-4605

Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Organometall-Imide – Höhervalente Derivate der d-Metall-Säuren, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Universitätsbund Würzburg gefördert. Herrn Prof. Dr. H. Werner danken wir für seine stete Unterstützung sowie der Firma H. C. Starck, Berlin, für Chemikalien spenden. – 6. Mitteilung: J. Sundermeyer, J. Putterlik, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* 1993, 126, 289–296.

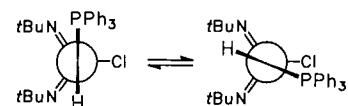
Oxo(porphyrinato)-Spezies, auf Olefine diskutiert^[2]. Obwohl diese metallorganischen Intermediate nach quantenmechanischen Rechnungen eine überraschend hohe thermodynamische Stabilität haben sollen^[3], gilt bis heute die Synthese und strukturelle Charakterisierung gerade der elektronenarmen Metallacyclen mit einem Metallzentrum in der höchsten Oxidationsstufe (d^0 -Elektronenkonfiguration) als besondere Herausforderung^[4, 5]. Die Zersetzung dieser Vierringverbindungen in einen thermodynamisch besonders stabilen Oxokomplex und ein Olefin scheint vorprogrammiert zu sein^[5]. Wir berichten im folgenden über die Synthese und Charakterisierung eines ersten Cr^{VI}-Komplexes **1a** mit einer formalen Cr-C-Doppelbindung sowie über die ungewöhnliche Cycloadditionsreaktion von **1a** und seiner schwereren Homologen **1b, c** mit Diphenylketen, die zu stabilen Verbindungen **2a–c** mit Oxa-2-metallacyclobutan-Gerüst führt.

Erst kürzlich stellten wir höhervalente α -Phosphonio(methyliden)-Komplexe von Molybdän, Wolfram und Rhenium vor, darunter auch tetraedrische Komplexe vom Typ $[M(=NtBu)_2(=CH-PPh_3)_2]$ ($M = Mo, W$), in denen vier Mehrfachbindungen zu je zwei anionischen Kohlenstoff- und Stickstoff-Liganden vorliegen^[6]. Komplexe dieses Typs weisen sehr reaktive, da stark polare, Metall-Kohlenstoff-Bindungen auf, die selbst mit thermodynamisch stabilen Molekülen wie CO oder CO₂ spontan reagieren, eine Reaktivität, die d^0 -Alkyl- und Aryloxo- und -imidokomplexen der 6. und 7. Nebengruppe typischerweise fehlt. Überraschenderweise lässt sich auch $[Cr(=NtBu)_2Cl_2]$ ^[7], das relativ leicht reduzierbare *tert*-Butylimido-Derivat von Chromylchlorid, durch Umylidierungsreaktion mit zwei Äquivalenten der Ylide $R_3P=CH_2$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) in bislang unbekannte α -Phosphonio(methyliden)chrom(vi)-Komplexe überführen (Schema 1). Die hier beispielhaft vorgestellte Verbindung **1a**



Schema 1. Synthese von **1a** und **2a**. R = *t*Bu.

ist isoelektronisch zu den bislang nicht bekannten Alkyldenkomplexen von formal sechswertigem Chrom mit der Bindungsfunktion $[Cr=CH-SiR_3]$. **1a** weist die für Alkyldenkomplexe signifikanten spektroskopischen Charakteristika auf; so sind beispielsweise die NMR-Signale der metallgebundenen α -CH-Funktion tieffeldverschoben ($\delta_C = 200.1$, $\delta_H = 11.84$)^[8] gegenüber den Signalen des freien Phosphorylids $Ph_3P=CH_2$ ($\delta_C = -4.2$, $\delta_H = 0.77$). Der ausgeprägte Cr-C-Doppelbindungscharakter spiegelt sich aber auch in der hohen Rotationsbarriere bezüglich dieser Bindungssachse wider. Die freie Aktivierungsenthalpie für die Rotation, ermittelt über die Koaleszenztemperatur konformerenbedingt inäquivalenter *tert*-Butylimidogruppen (Schema 2) im temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektrum, beträgt näherungsweise $\Delta G^\ddagger_{(336\text{ K})} = 75 \text{ kJ mol}^{-1}$ (17.9 kcal mol⁻¹). Dieser Wert liegt im Bereich $\Delta G^\ddagger_{(298\text{ K})} = 15–18 \text{ kcal mol}^{-1}$, der für Alky-



Schema 2. Newman-Projection zweier Konformere, die durch Rotation um die Cr-C-Bindung erhalten wurden.